

**SEMICONDUCTIVE COMPOSITION, ITS PRODUCTION,
ELECTROPHOTOGRAPHIC FUNCTIONAL MEMBER****Publication number:** JP2001064487**Publication date:** 2001-03-13**Inventor:** YOSHIDA TATSURO; FUJIKI KYOKO**Applicant:** CANON CHEM INC**Classification:**

- international: G03G15/02; C08L65/00; C08L101/00; F16C13/00;
G03G15/08; G03G15/16; G03G15/02; C08L65/00;
C08L101/00; F16C13/00; G03G15/08; G03G15/16;
(IPC1-7): C08L65/00; G03G15/02

- European:**Application number:** JP19990242094 19990827**Priority number(s):** JP19990242094 19990827**Report a data error here****Abstract of JP2001064487**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductive composition not only having a specified electrical resistance but also both highly stable and uniform in the electrical resistance, slight in the dependency of the electrical resistance on applied voltage, and slight in the fluctuation of the electrical resistance when continuously used, and to obtain a electrophotographic functional member having the above composition. **SOLUTION:** This semiconductive composition is formed of a blend prepared by compounding a polymeric compound solution or emulsion and a dispersion made by dispersing polypyrrole-contg. microparticles in a dispersion medium; wherein, the following requirements are met; that is: after the compounding, the polypyrrole-contg. microparticles are homogeneously dispersed by mechanical shearing force, the respective sizes of the polypyrrole-contg. microparticles are 0.01-2.0 μm , and the volume resistivity of this composition is 1×10^4 to $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-64487

(P2001-64487A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	2 H 0 0 3
101/00		101/00	2 H 0 3 2
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	A 2 H 0 7 7
			B 3 J 1 0 3
G 0 3 G 15/02	1 0 1	G 0 3 G 15/02	1 0 1 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-242094

(22) 出願日 平成11年8月27日 (1999.8.27)

(71) 出願人 393002634

キヤノン化成株式会社

茨城県稲敷郡茎崎町茎崎1888-2

(72) 発明者 吉田 達朗

茨城県稲敷郡茎崎町茎崎1888-2 キヤノ

ン化成株式会社内

(72) 発明者 藤木 恭子

茨城県稲敷郡茎崎町茎崎1888-2 キヤノ

ン化成株式会社内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 義平

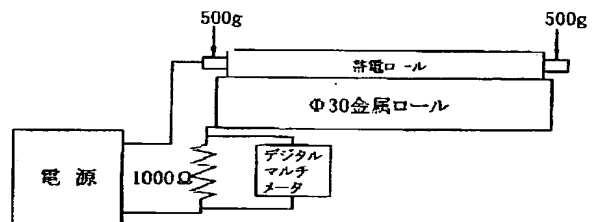
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導電性組成物、その製造法、及び電子写真用機能部材

(57) 【要約】

【課題】 所定の電気抵抗値であるのみならず、電気抵抗値の安定性、均一性が高く、電気抵抗値の印加電圧依存性が少なく、低温低湿時から高温高湿時までの電気抵抗値の変動幅が少なく、かつ連続して使用した際の電気抵抗値の変動幅が少ない導電性組成物、及びそれを有する電子写真用機能部材の提供。

【解決手段】 ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液、高分子化合物溶液又は高分子化合物エマルジョンを配合してなる配合物から形成される半導電性組成物において、前記配合後に前記ポリピロール類含有微粒子が機械的せん断力により均一に分散されること、前記組成物中の前記ポリピロール類含有微粒子の粒径が $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲内にあること、及び、前記組成物の体積固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲内にあることを条件とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液、及び高分子化合物溶液又は高分子化合物エマルジョンを配合してなる半導電性組成物において、前記組成物中の前記ポリピロール類含有微粒子の粒径が $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲内にあること、及び、前記組成物の体積固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲内にあること、前記配合成分の配合後に前記ポリピロール類含有微粒子が機械的せん断力により均一に分散されることを特徴とする半導電性組成物。

【請求項2】 前記組成物は、粒径が $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であるポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液、及び高分子化合物溶液又は高分子化合物エマルジョンを配合して形成されることを特徴とする請求項1に記載の半導電性組成物。

【請求項3】 ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液に高分子化合物溶液又は高分子化合物エマルジョンを配合し、次いで、前記ポリピロール類含有微粒子を機械的せん断力により均一に分散させることにより、前記ポリピロール類含有微粒子の粒径が $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、かつ、体積固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲内にあることを特徴とする半導電性組成物の製造法。

【請求項4】 電子写真プロセスにおける半導電性部材として、請求項1～2のいずれかに記載の半導電性組成物が使用されることを特徴とする電子写真用機能部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導電性組成物、その製造法、及び電子写真用機能部材に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真技術の進歩に伴い、電子写真プロセスで利用する半導電性組成物に対する要求が高まっており、とりわけ帯電、現像又は転写等のプロセスに利用される弾性ロールが注目されている。このような用途に用いられる半導電性組成物において、所定の電気抵抗値であるのみならず、電気抵抗値の均一性が高く、電気抵抗値の印加電圧依存性が少なく、低温低湿時から高温高湿時までの電気抵抗値の変動幅が少なく、かつ長時間連続して使用した際の電気抵抗値の変動幅が少ないことが必要である。

【0003】このような用途に用いられる半導電性組成物は、高分子エラストマーや高分子フォーム等の高分子物質に導電性材料を混入したものである。前記導電性材料は大きく粉末・フィラー状物質と可溶（水溶）性物質に分類される。

【0004】これらの導電性材料のうち、カーボンブラック粉末や金属粉末等の粉末・フィラー状物質を用いた場合は、その導電性出現のメカニズムが導電性材料同士の距離に依存するものであることから、特に導電性材料

の熱可塑性樹脂中への分散状態が重要で、僅かの加工条件の違いや、配合量の違いにより電気抵抗値が大きく変化する傾向があった。更に、同一成型品中でも位置による電気抵抗値のバラツキが大きいなど、安定した半導電性を示す成型品を再現性よく得ることが困難である。一般に、粉末・フィラー状物質の添加系においては、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲の半導電性領域では上記の様な現象が特に起こりやすく、電気抵抗値のコントロールが難しい。また、経時的に、或いは圧縮、屈曲などの物理的圧力に伴い、これらの粉末・フィラー状物質同士の距離が変化し、電気抵抗値が変化するという問題がある。このように粉末・フィラー状の導電性材料には分散の均一性、安定性に起因する問題点があった。

【0005】一方、可溶性物質として、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウム等の無機イオン物質、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、変性脂肪族ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェートの如き陽イオン性界面活性剤、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ジメチルアルキルラウリルベタイン等の両性イオン界面活性剤、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウムなどの4級アンモニウム塩等の有機イオン物質よりなる導電剤、親水性のポリエーテルやポリエステル等の帯電防止剤を高分子エラストマーや高分子フォーム等の高分子物質に混入して、所定の抵抗値に調整した高分子組成物も知られているが、この種の高分子組成物は低温低湿時から高温高湿時までの電気抵抗値の変動幅が大きい（環境安定性が悪い）という問題点があった。

【0006】本発明で用いるポリピロール類は導電性材料として既に知られており、既に工業化もなされている。その導電性はプロトン化ドーピング又は酸化ドーピングを通して与えられる。ポリピロール類は優れた化学的安定性と、比較的高い電気伝導性、また環境安定性を有しており、すでに帯電部材等への検討がなされてきた。しかしながらこれまでの検討では従来の導電性材料よりも優れた特性を見出すには至っていない。ポリピロール類は、その主鎖が堅い構造を有しており、高分子鎖間の相互作用が大きいので、一般に不溶、不融であり、成形、加工がしにくいという難点があった。ポリピロール類を高分子物質中に導入するには、粉末・フィラー状に粉碎して用いることになるが、その際前述の粉末・フィラー状の導電性材料と同様に分散均一性、安定性に起因する問題点があった。

【0007】ポリピロール類の加工性を改善する手段として、微粒子状のポリピロール類を分散媒中に分散させる方法が検討されてきた。例えば特公平7-07811

6号公報には、ポリピロール類を水に分散させた均一水分散液を製造するに際して、ピロール類をポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールとノニオン性界面活性剤若しくはアニオン性界面活性剤から選ばれる一種または二種以上の界面活性剤の存在下に重合する製造方法が記載されている。

【0008】さらに特開平7-10973号公報には、アニリンやピロールなどの単量体を、特定の化合物と重合溶媒に可溶な高分子化合物の共存下に酸化重合することにより、ポリアニリンやポリピロールなどの π 共役系導電性重合体をコロイド状態またはエマルジョン状態などの分散安定性に優れた重合液として得る製造法が記載されている。

【0009】さらにまた特開平7-118370号公報には、ピロール類系化合物100重量部、アミド結合を含有する水溶性ポリマー5〜40重量部および重合触媒としての酸化剤を水系溶媒中で反応させて、平均粒径が0.2〜10 μ m、その幾何標準偏差が1.1〜1.8のピロール類系重合体微粒子を製造する方法が記載されている。

【0010】また特開平8-337725号公報には、ドーパントとして低分子プロトン酸を含む π 共役系導電性重合体からなる平均粒子径0.01〜2 μ mの導電性重合体微粒子と分散剤として分子量1万〜10万の水溶性高分子化合物を含み、かつ、表面張力が40〜72mN/mである水性分散体およびその製造方法が記載されている。

【0011】いずれの発明からも、ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液を調製し、乾燥して溶媒を除去することにより、ポリピロール類を含有する膜を得ることができる。また、ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液を他の高分子化合物溶液又は高分子化合物エマルジョンとブレンドすることにより、流延法で成形したり、任意の形状の成形体、例えば、プラスチックフィルム、紙などにコーターで表面コートしたり、プラスチック、金属セラミックなどで成形された成形体にスプレーコートするなど複雑な形状の成形体にポリピロール膜、すなわち導電性被膜を形成させることができ、半導電性組成物への広範囲な応用が可能である。

【0012】しかし、何れの発明に於いても、成形性の簡便さには言及しているものの、ポリピロール微粒子を半導電性組成物に均一に分散させる具体的な方法や、得られた半導電性組成物中でのポリピロール微粒子の均一性は記載されていない。また、本発明者らは、ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液をそのまま他の高分子化合物と混合しても、機械的せん断力を用いなければ、均一に分散させることは困難であり、電気抵抗値の均一な半導電性組成物を得ることは難しいとの結果を得た。

【0013】特開平5-85506号公報には、帯電部材に用いる導電性材料として微粒子状に重合したポリピロールやポリアニリンを使用できることが記載されている。該特許公報によれば、均一な帯電を実現するためにポリピロールやポリアニリンの粒径を100 μ m以下、特に10 μ m以下、更には1 μ m以下にして重合することが好ましいことも記載されている。該特許公報では、粉末状のポリピロール微粒子を用いており、ポリピロール微粒子の帯電部材中での具体的な分散性についての記載は認められない。

【0014】本発明者らは、たとえ粒径が1 μ m以下のポリピロール微粒子を用いても、粉末状のまま他の高分子材料と混合した場合は均一に分散させることは困難であり、組成物中のポリピロール微粒子の粒径が2 μ m以下である電気抵抗値の均一な半導電性組成物を得ることは難しいとの結果を得た。

【0015】このように既知の導電性材料では、分散均一性、分散安定性と環境安定性の何れをも満足させる半導電性組成物を得るのは困難であった。本発明者らはこれらの課題を解決しうる半導電性組成物について鋭意検討を行った結果、ポリピロール類含有微粒子を分散媒中に分散し、高分子化合物溶液又は高分子化合物エマルジョンと機械的せん断力をもって均一に配合し、しかる後に半導電性組成物とすることで、分散均一性、分散安定性と環境安定性のいずれをも満足させる半導電性組成物を提供できることを見出した。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、所定の電気抵抗値であるのみならず、電気抵抗値の安定性、均一性が高く、電気抵抗値の印加電圧依存性が少なく、低温低湿時から高温高湿時までの電気抵抗値の変動幅が少なく、かつ連続して使用した際の電気抵抗値の変動幅が少ない導電性組成物、及びそれを有する電子写真用機能部材を開発することを課題としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するための本発明は、ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液、及び高分子化合物溶液又は高分子化合物エマルジョンを配合してなる半導電性組成物において、前記組成物中の前記ポリピロール類含有微粒子の粒径が0.01〜2.0 μ mの範囲にあること、及び、前記組成物の体積固有抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあること、前記配合成分の配合後に前記ポリピロール類含有微粒子が機械的せん断力により均一に分散されることを特徴とする半導電性組成物、及びその製造法である。さらにまた前記半導電性組成物から成る電子写真用機能部材である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳しく説明する。

【0019】本発明の半導電性組成物（以下、組成物Aと称す）は、導電性材料としてのポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液（以下、分散液Bと称す）、高分子材料として的高分子化合物溶液（以下、溶液Cと称す）又は高分子化合物エマルジョン（以下、エマルジョンDと称す）を含む配合物（以下、配合物Eと称す）から形成される。さらに、本発明の電子写真用機能部材（以下、機能部材Fと称す）は組成物Aから構成される。

【0020】組成物Aは配合物Eから形成される。配合物Eは分散液Bと、溶液C又はエマルジョンDを配合した後、機械的せん断力をもってポリピロール類含有微粒子を均一に分散させることで得られる。機械的せん断力を用いない場合はポリピロール類含有微粒子を均一に分散させることは困難である。

【0021】機械的せん断力としては、特に限定されるものではなく、通常、顔料の分散に用いられるような分散機等を使用すればよい。具体的には、例えば、ボールミル、アトライター、サンドミル、超音波分散機、振盪機等を挙げることが出来る。

【0022】機械的せん断力による分散は、分散液Bと、溶液C又はエマルジョンDを配合した後に行わなければならない。分散液BやエマルジョンDを機械的せん断力により分散させた後に配合した場合、配合物E中のポリピロールや高分子化合物エマルジョンが凝集して、結果として組成物A中のポリピロール類含有微粒子の粒径が所望の範囲にならない恐れがある。

【0023】組成物A中のポリピロール類含有微粒子の粒径は $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 以下の微粒子が存在しても実用上全く問題はないが、分散液B中のポリピロール類含有微粒子の粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば、組成物A中での粒径も $0.01 \mu\text{m}$ 以上となる。一方、凝集により粒径が $2.0 \mu\text{m}$ を越えると、導電性の発現や抵抗均一性が不十分となり、それを用いた機能部材Fの性能が低下する。

【0024】組成物A中のポリピロール類含有微粒子の粒径の測定法は、特に制限されるものではないが、導電性分布をプローブ顕微鏡による電流同時測定で測定する方法、元素存在分布を電子顕微鏡で測定する方法、組成物Aを薄膜状に加工し光学顕微鏡で観察する方法等が挙げられる。

【0025】組成物Aの体積固有抵抗値は $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ である。体積固有抵抗値はポリピロール類含有微粒子の添加量により制御される。測定方法としては特に制限されるものではなく、通常、中抵抗領域を測定する方法で測定することが出来る。

【0026】配合物E中のポリピロール類含有微粒子の粒径は $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが望ましい。粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 未満の微粒子が存在しても実用上全く問題はないが、分散液B中のポリピロール類含有微粒子の

粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば、配合物E中での粒径も $0.01 \mu\text{m}$ 以上となる。一方、凝集により粒径が $2.0 \mu\text{m}$ を越えると、組成物A中のポリピロール類含有微粒子の粒径が $2.0 \mu\text{m}$ を越え、それを用いた機能部材Fの性能が低下する。

【0027】配合物E中のポリピロール類含有微粒子の粒径を測定する方法は、特に制限されるものではないが、配合物Eを薄膜状に塗工し、光学顕微鏡等で測定する方法等が挙げられる。配合物Eをそのまま、或いは希釈して粒度分布計で測定する方法等も挙げられるが、高分子化合物エマルジョンを配合した場合にはポリピロール類含有微粒子と高分子化合物エマルジョンの凝集物の粒径が観測される恐れもある。

【0028】分散液Bにおいて、ポリピロール類含有微粒子の粒径は $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが望ましい。粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 未満のポリピロール類含有微粒子が存在しても実用上全く問題はないが、遠心分離や濾過による精製工程上の問題があり、事実上得ることが困難である。一方、粒径が $2.0 \mu\text{m}$ を越えると分散液として不安定になり、結果として配合物E中や組成物A中のポリピロール類含有微粒子の粒径を $2.0 \mu\text{m}$ 以下にできない。

【0029】分散液B中のポリピロール類含有微粒子の粒径の測定方法は、特に制限されるものではないが、ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液をそのまましくは希釈して粒度分布計で測定する方法、または分散液Bからポリピロール類含有微粒子を単離、乾燥して電子顕微鏡で観察する方法等が挙げられる。ただし、前者と後者の測定値は一致しないことがある。本発明では前者の方法で測定することとする。

【0030】分散液Bは、ポリピロール類微粒子が水又は有機溶媒中に分散された分散液である。分散液Bの製造法としては特に限定されるものではなく、特公平7-078116号公報、特開平7-10973号公報、特開平7-118370号公報等に記載された方法、即ち水溶性高分子化合物存在下でピロール類を酸化触媒で酸化条件下に重合させる方法等を挙げることが出来る。

【0031】分散液Bの製造に用いるピロール類としては、特に限定されるものではなく、無置換のピロールであっても、3位、又は3、4位の炭素原子或いは窒素原子が置換されていてもよい。具体的には、例えば、ピロール、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-n-プロピルピロール、N-n-ブチルピロール、N-フェニルピロール、N-ナフチルピロール、N-メチル-3メチルピロール、N-メチル-3エチルピロール、N-フェニル-3メチルピロール、N-フェニル-3エチルピロール、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3、4-ジメチルピロール、3-n-プロピルピロール、3-i s o-プロピルピロール、3-n-ブチルピロール、3-メトキシピロール、3、4-ジメトキシ

ピロール、3-エトキシピロール、3-n-プロポキシピロール、3-n-ブトキシピロール、3-フェニルピロール、3-トルイルピロール、3-ナフチルピロール、3-フェノキシピロール、3-メチルフェノキシピロール、3-ナフトキシチオフエン、3-アミノピロール、3-ジメチルアミノピロール、3-ジエチルアミノピロール、3-ジフェニルアミノピロール、3-メチルフェニルアミノピロール、3-フェニルナフチルアミノピロールなどやこれらの混合物が挙げられる。ピロール系化合物に対し、本発明の重合条件で重合可能なモノマー、例えば、フラン、チオフエン、アニリン等を少量混合して共重合させることもできる。

【0032】分散液Bの製造に用いる水溶性高分子化合物としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサイド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸塩、脂肪酸変性ポリエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルギン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ(メタ)アクリル酸ジメチルアミノメチルエチル、ポリビニルピロリドン、ポリ-2-オキサゾリン、ポリ-2-メチル-2-オキサゾリン、ポリ-2-エチル-2-オキサゾリン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、デキストラン、プルランなどのセルロース類、ゼラチン、コラーゲン、カゼイン等を挙げることが出来る。また、ピロール類への化学結合を実現するために、Langmuir、11巻、4222頁(1995)などに記載されている、チオフエン環を含む水溶性高分子化合物を用いることも出来る。

【0033】分散液Bの製造に用いる酸化触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素、塩化アルミニウムなどの金属ハロゲン化物、過酸化水素、有機過酸化物、オゾンなどの過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過ヨウ素酸、過塩素酸カリウム、過塩素酸アンモニウムなどの過ハロゲン酸、もしくはその塩、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸アンモニウムなどの遷移金属化合物、または水酸化第二鉄、酸素などが挙げられる。

【0034】分散液Bを合成する際には、必要に応じて外部ドーパントを添加する。外部ドーパントの添加は、酸化剤に応じて決定する。すなわち塩化第二鉄等の金属ハロゲン化物を用いた場合は、酸化剤から生じた陰イオンがポリピロールにドーパントとして配位するため外部ドーパントは不要である。一方、過酸化物や水酸化鉄等を用いた場合は、外部ドーパントが必要である。外部ドーパントとしてはプロトン酸の陰イオンであればいずれでもよい。プロトン酸の陰イオンとしては、塩素イオ

ン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の1~3価の陰イオンがあり、好ましくは1~2価の陰イオンである。

【0035】分散液Bの製造に用いる分散媒としては、通常水を用いるが、必要に応じてアセトニトリルやメタノール、アセトン等の有機化合物と水の混合物などを用いてもよい。

【0036】分散液Bの製造は、通常、水溶性高分子化合物水溶液にピロール類、酸化剤を混合することにより行われる。混合方法については特に限定されるものではないが、例えば水溶性高分子化合物水溶液と酸化剤の混合溶液を調製し、ピロール類を滴下する方法等を挙げることが出来る。反応後、反応混合物から遠心分離、逕過等の方法によりポリピロール類含有微粒子が単離される。得られたポリピロール類含有微粒子を分散媒に再分散することで、分散液として取扱うことが出来る。分散媒としては、特に限定されるものではないが、環境保持、危険物対策の観点から水が特に好ましい。

【0037】溶液Cの溶媒、及びエマルジョンDの分散媒としては、特に限定されるものではないが、環境保持、危険物対策の観点から水が特に好ましい。従って溶液Cは水溶性高分子化合物の水溶液、エマルジョンDは水系でエマルジョンを形成する高分子化合物が好ましい。

【0038】水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリ(N-メープチルアクリルアミド)、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸などのポリアクリルアミド類、ポリビニルピロリドン類、水溶性アルキド樹脂、水溶性アミド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリブタジエン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、水溶性アクリル/スチレン共重合樹脂、水溶性酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性スチレン/マレイン酸共重合樹脂、水溶性フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが挙げられる。

【0039】水系でエマルジョンを形成する高分子化合物の具体例としては、水系アルキド樹脂、水系アミド樹脂、水系メラミン樹脂、水系尿素樹脂、水系フェノール樹脂、水系エポキシ樹脂、水系ポリブタジエン樹脂、水系アクリル樹脂、水系ウレタン樹脂、水系アクリル/スチレン共重合樹脂、水系酢酸ビニル樹脂、水系酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系スチレン/マレイン酸共重合樹脂、水系アクリル/シリ

力樹脂、水系フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが挙げられる。

【0040】これら高分子化合物はそれぞれ単独でも用いられるが、二種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

【0041】配合物Eにおける分散液B、溶液C又はエマルジョンD、溶媒又は分散媒の使用割合は特に限定しないが、溶液C又はエマルジョンDが少なすぎると成膜性、成形性、強度、耐摩耗性などが低下したり、基板との接着性が悪化する。また、溶液C又はエマルジョンDが多すぎると、導電性が悪化する。また、溶媒又は分散媒が多すぎると、固形分の割合が低下することになり、塗液として用いる場合に膜厚の制御が困難となり、塗工性が悪化する。

【0042】通常、組成物Aは、一般の塗工に用いられる方法によって基材の表面に配合物Eを塗工することで形成される。例えば、グラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーター、リバースコーター、キスコーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーティング、スクリーンコーティングなどの塗布法、スプレーコーティングなどの噴霧法、ディップなどの浸漬法などが用いられるがこれに限定されるものではない。

【0043】また、基材に組成物Aを形成した後加熱処理を行ってもよい。加熱処理としては、250℃以下、好ましくは40～200℃の範囲の加熱が好ましい。250℃より高いと、導電性材料の劣化により導電性が低下することがある。

【0044】機能部材Fは、組成物Aを有し、電子写真プロセスで利用される。具体的には帯電、現像又は転写等のプロセスに利用される弾性ロール等に用いられる。組成物Aを電子写真用部材に加工する方法としては、特に限定されないが、例えば配合物Eを他の部材に直接塗工乾燥する方法、または前記組成物Aを他の基板上で成膜し、その後他の部材と組み合わせる方法等を挙げることが出来る。

【0045】本発明の組成物Aはカーボンブラック等の粉末・フィラー状物質を用いた半導電性組成物に比べて導電性材料の分散安定性、分散均一性に優れている。カーボンブラック等の粉末・フィラー状物質は樹脂中への分散状態が特に重要で、僅かの加工条件の違いや、配合量の違いにより電気抵抗値が大きく変化する傾向があった。また高度な分散均一性を達成することも困難であった。また本発明の組成物Aは可溶性物質に比べて電気抵抗値の環境安定性に優れている。

【0046】本発明による機能部材Fは電気抵抗値の位置によるバラツキが少ないため、特に電気抵抗値の均一性が必要な部材に好適に使用される。これを用いた電子写真装置によれば、ベタ、及びハーフトーン画像の極め

て優れ、かつ、濃度ムラのない画像が得られる。本発明による機能部材Fは導電性材料による環境変動の影響が少ないため取り扱いやすい。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0048】[実施例1] イオン交換水1000mlにポリビニルピロリドン(キシダ化学(株)製K-30)10gを攪拌しながら溶かした。更に塩化第二鉄6水和物(キシダ化学(株)製)98gを添加して溶かした。この溶液中にピロール(和光純薬(株)製)10gを添加し、15時間攪拌した。得られた黒色分散液に対して遠心分離-再分散操作を3回行い、ポリピロール分散液1200gを得た。この分散液中のポリピロールの粒径をマイクロトラック粒度分布計UPA(Honeywell社製)で測定したところ、粒径は0.0911～0.2271μmであった。分散液の一部を秤量し、蒸発、乾燥させて再秤量する方法で固形分濃度を測定したところ、その固形分濃度は10.8重量%であった。得られたポリピロール粉末を加圧成型し、抵抗率計「ロレスタ・HP」((株)ダイヤインストルメンツ社製)で体積抵抗値を測定したところ、その体積抵抗値は0.095Ωcmであった。

【0049】得られたポリピロール分散液に、高分子材料として水系エマルジョンアクリル樹脂[MX-1527](三菱レーヨン(株))を添加、さらにイオン交換水を添加、全固形分濃度が10重量%、固形分としてポリピロールが10重量部、アクリル樹脂が90重量部になるようにして混合し、同体積のガラスビーズを添加し、サンドグライNDERにて1時間冷却しながら攪拌し、配合物を得た。この配合物を用いてアルミ容器にてキャストコーティングし、80℃で乾燥させ、膜厚が100μmの半導電性組成物を形成した。

【0050】得られた配合物、及び半導電性組成物について、それぞれ下記の評価を行った。結果を表1に示す。

評価(1): 配合物中の導電性材料の粒径
配合物をスライドガラス上に薄膜状に塗工し、光学顕微鏡等で観察した。

評価(2): 半導電性組成物の体積抵抗値
半導電性組成物の体積抵抗値を超絶縁計[東亜電波(株)]により22℃、55RH%で測定した。

評価(3): 高分子材料の体積抵抗値
配合に用いた高分子材料の体積抵抗値を評価(2)と同様の方法で、導電性材料を添加しないで測定した。

評価(4): 導電性材料による体積抵抗値の低下
評価(2)と(3)を比較し、体積抵抗値が1桁以上低下した場合には効果有りとした。

評価(5): 半導電性組成物中の導電性材料の粒径

半導電性組成物について、走査型プローブ顕微鏡 (SP I 3800N: セイコーインスツルメンツ (株)) にて電流同時測定を行った。粒径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のポリピロール微粒子に起因する導電性領域が認められた。

【0051】 [実施例2] 実施例1においてポリビニルピロリドンをポリアリルアミンに変更したこと以外は同様の方法により、粒径が $0.0646 \sim 0.1681 \mu\text{m}$ 、体積抵抗値が $0.098 \Omega\text{cm}$ であるポリピロールの11.2重量%分散液を得た。実施例1と同様にして配合物を調製し、半導電性組成物を形成した。配合物、半導電性組成物について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】 [実施例3] 実施例1においてポリビニルピロリドンをポリエチレンオキシド [アルコックスE-60] (明成化学工業 (株)) に変更したこと以外は同様の方法により、粒径が $0.4296 \sim 0.6852 \mu\text{m}$ 、体積抵抗値が $0.15 \Omega\text{cm}$ であるポリピロールの10.6重量%分散液を得た。実施例1と同様にして配合物を調製し、半導電性組成物を形成した。配合物、半導電性組成物について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】 [実施例4] 高分子材料としてポリビニルアルコール [PVA-117] (クラレ (株)) を用いたこと以外は実施例1と同様にして配合物を調製し、半導電性組成物を形成した。配合物、半導電性組成物について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

す。

【0054】 [比較例1] 導電性材料として、実施例1で分散液の固形分濃度測定、体積抵抗値の測定に用いたポリピロール粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして配合物を調製し、半導電性組成物を形成した。配合物、半導電性組成物について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0055】 [比較例2] 実施例1において、ガラスビーズを添加しサンドグラインダーで攪拌することなく配合物を調製し、半導電性組成物を形成した。配合物、半導電性組成物について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】 [比較例3] 導電性材料として、カーボンブラック [FW1] (デグサジャパン (株) 社製) を用い、サンドグラインダーによる冷却攪拌を20分間行なったこと以外は実施例1と同様にして配合物を調製し、半導電性組成物を形成した。配合物、半導電性組成物について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0057】 [比較例4] サンドグラインダーによる冷却攪拌を1時間行なったこと以外は比較例3と同様にして配合物を調製し、半導電性組成物を形成した。配合物、半導電性組成物について実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

	導電性材料	高分子材料	評価				
			A (μm)	B (Ωcm)	C (Ωcm)	D	E (μm)
実施例1	PPy ¹⁾ 分散液	エマルジョン	<2.0	3.5×10^{11}	1.7×10^{15}	○	0.1~0.5
実施例2	PPy 分散液	エマルジョン	<2.0	1.7×10^{10}	1.7×10^{15}	○	0.1~0.5
実施例3	PPy 分散液	エマルジョン	<2.0	7.3×10^{11}	1.7×10^{15}	○	0.2~0.8
実施例4	PPy 分散液	水 溶 液	<2.0	7.3×10^8	1.2×10^{12}	○	0.1~0.4
比較例1	PPy 粉末	エマルジョン	2~20	9.7×10^{14}	1.7×10^{15}	×	2~20
比較例2	PPy 分散液	エマルジョン	1~10	9.7×10^{14}	1.7×10^{15}	×	1~10
比較例3	CB ²⁾ 粉末	エマルジョン	1~10	9.7×10^{10}	1.7×10^{15}	○	1~10
比較例4	CB 粉末	エマルジョン	<2.0	9.7×10^{14}	1.7×10^{15}	×	0.2~0.8

評価A: 配合物中の導電性材料の粒径

評価B: 半導電性組成物の体積抵抗値

評価C: 高分子材料の体積抵抗値

評価D: 導電性材料添加による体積抵抗値の低下

評価E: 半導電性組成物中の導電性材料の粒径

1): ポリピロール 2): カーボンブラック

導電性材料として粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 以下のポリピロール分散液を用い、配合後に機械的せん断力をもって配合物中のポリピロール微粒子の粒径を $2.0 \mu\text{m}$ 以下に分散した実施例1~4では、ポリピロール添加による体積抵抗値の低下が認められ、半導電性組成物中のポリピロール微粒子の粒径は $2.0 \mu\text{m}$ 以下であった。一方、導電性材料として粒径 $1.0 \mu\text{m}$ 以下のポリピロール微粒子を

用いているものの、ポリピロール粉末を用いた比較例1や、ポリピロール分散液を用いたものの配合後に機械的せん断力で分散を行なわなかった比較例2では、導電性材料添加による体積抵抗値の低下が認められず、半導電性組成物中のポリピロール微粒子の粒径は $2.0 \mu\text{m}$ を越えていた。導電性材料としてカーボンブラックを用いた比較例3、4では、導電性材料添加による体積抵抗値

の低下と、半導電性組成物中の導電性材料の分散の両立が実現できなかった。

【0059】[実施例5] 導電性材料としてカーボンブラックを約30重量%配合したミラブル型シリコンゴムコンパウンド(SE4637: トーレ・ダウコーニング社製)100部および過酸化合物含有の加硫剤ペースト(RC-450PFD: トーレ・ダウコーニング社製)1.5部をオープンロールで10分間混練して、カーボンブラックが均一に分散したシリコンゴム混練物を調製した。次いで、予めプライマ処理された外径6mmのSUM22B、KNメッキ3~6 μ mを内径12mmの円筒状金型に同心状に挿入支持した。この金型のキャビティ内に上記ゴム混練物を射出成形法により充填し、170℃で3分間加熱して加硫成型した。このようにして、外径が11.8mm(厚さ2.9mm)のカーボンブラック含有シリコンゴム成形体を導電性ゴム層とするロールを形成した。以上のようにして得られたロールを基層として、この上に下記表面層を形成して帯電ロールを製造した。

【0060】実施例1で得られた配合物を浸漬塗布法により先に作製した導電性ゴム層の外周面に引き上げ速度300mm/分で塗布した。風乾後、130℃のオープン中で30分間加熱して硬化させ、ゴム層上に膜厚10 μ mの表面層を形成した。

【0061】得られた帯電ロールを、図1の装置を用いて、L/L(15℃/10%)、N/N(23℃/60%)、H/H(32.5℃/80%)の3環境下で電流値を測定した。

【0062】また、これらの帯電ロールを、レーザービームプリンター(レーザージェット4000ヒューレットパッカード社製)に用いられるカートリッジの一次帯電器位置に取り付け、直流電圧:-620V、550 μ A定電流、周波数:600Hzで重畳印加し、L/L、N/N、H/Hの3環境下でベタ黒、ベタ白、及びハーフトーン(2×3列の計6ドットのうち、交差する2ドットを印字するパターン)の画出しを行い、(a)濃度、(b)カブリ、(c)ハーフトーンの均一性、

(d)リークによる異常画像などについて評価した。また、N/N環境においては耐久試験を行い、耐久後の電流値と画像を初期のものと比較した。得られた結果を各帯電ロールの層構造、電流値と併せて下記の表2に示す。

【0063】[実施例6] 実施例5と同様に導電性ロールを用い、表面層を実施例2で得られた配合物に代え、帯電ロールを製造した。表面層の膜厚は10 μ mであった。実施例5と同様に、L/L、N/N、H/Hの3環境下、及びN/N環境における耐久試験後で電流値を測定し、ベタ、及びハーフトーンの画出しを行って画質を評価した。結果を表2に示す。

【0064】[実施例7] 実施例5と同様に導電性ロールを用い、表面層を実施例4で得られた配合物に代え、帯電ロールを製造した。表面層の膜厚は10 μ mであった。実施例5と同様に、L/L、N/N、H/Hの3環境下、及びN/N環境における耐久試験後で電流値を測定し、ベタ、及びハーフトーンの画出しを行って画質を評価した。結果を表2に示す。

【0065】[比較例5] 実施例5と同様に導電性ロールを用い、表面層を比較例3で得られた配合物に代え、帯電ロールを製造した。表面層の膜厚は10 μ mであった。実施例5と同様に、L/L、N/N、H/Hの3環境下、及びN/N環境における耐久試験後で電流値を測定し、ベタ、及びハーフトーンの画出しを行って画質を評価した。結果を表2に示す。

【0066】[比較例6] 比較例2において導電性材料をポリピロール分散液のかわりに過塩素酸リチウム(キシダ化学(株))に代え、配合物を調製した。この溶液を実施例5と同様にして帯電ロールを製造した。表面層の膜厚は10 μ mであった。実施例5と同様に、L/L、N/N、H/Hの3環境下、及びN/N環境における耐久試験後で電流値を測定し、ベタ、及びハーフトーンの画出しを行って画質を評価した。結果を表2に示す。

【0067】

【表2】

	表 面 層		評 価 項 目							
	高分子材料	導電性材料	評価条件	製品電流値 (μ A)		画出し評価				
				AC	DC	A	B	C	D	
実施例 5	エマルジョン	ポリピロール 分散液	L / L 初期	223	148	◎	1.51	○	○	
			N / N 初期	290	209	◎	1.46	○	○	
			H / H 初期	391	312	◎	1.42	○	○	
			N/N耐久後	297	214	◎	1.43	○	○	
実施例 6	エマルジョン	ポリピロール 分散液	L / L 初期	232	141	◎	1.50	○	○	
			N / N 初期	284	195	◎	1.47	○	○	
			H / H 初期	407	310	◎	1.40	○	○	
			N/N耐久後	314	205	◎	1.30	△	○	
実施例 7	水 溶 液	ポリピロール 分散液	L / L 初期	279	144	◎	1.50	○	○	
			N / N 初期	295	161	◎	1.45	○	○	
			H / H 初期	227	176	◎	1.44	○	○	
			N/N耐久後	306	167	◎	1.42	○	○	
比較例 5	エマルジョン	ブ ラ ッ ク カ ー ボ ン	L / L 初期	269	160	○	1.49	○	○	
			N / N 初期	280	190	○	1.46	○	○	
			H / H 初期	315	208	○	1.44	○	○	
			N/N耐久後	130	15	△ ¹⁾	1.31	△	○	
比較例 6	エマルジョン	過 塩 素 酸 リ チ ウ ム	L / L 初期	104	24	△ ¹⁾	1.54	△	△	
			N / N 初期	315	139	◎	1.47	○	○	
			H / H 初期	2500	1953	× ²⁾	1.20	○	×	
			N/N耐久後	324	150	◎	1.36	△	△	

画出し評価項目

A: ハーフトーン均一性、B: ベタ黒の濃度 (マクベス反射濃度計による測定値)。

C: ベタ白でのカブリ、D: リークによる異常画像

1) やや濃度薄い、2) 濃度薄い

帯電ロールの表面層の導電性材料としてポリピロール分散液を用いた実施例の電子写真用機能部材は、カーボンブラックを用いた比較例5に比べ、ベタ、及びハーフトーン画像の極めて優れ、かつ、濃度ムラのない画像を提供し、耐久時においても高度で安定した画像を提供する。また、ポリピロール分散液を高分子材料に添加して得られた被膜は、過塩素酸リチウムのようなイオン導電剤に比べ、導電剤添加による半導電性部材の環境変動の影響が少ないというメリットを有しており、どの環境においても優れた電子写真画像を提供する。

【0068】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、添加量による電気抵抗値の調整が容易な所望の電気特性を有する半導電性組成物を提供できる。また、電気特性の位置に

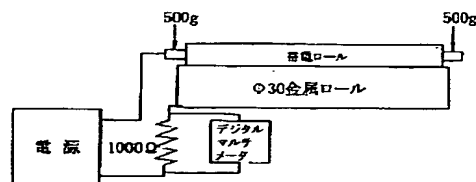
よるバラツキが少ないため、本半導電性組成物を用いた電子写真装置により、ベタ、及びハーフトーン画像の極めて優れた濃度ムラのない画像が得られ、耐久時においても高度で安定した画像が得られる。また、ポリピロール類含有微粒子を分散媒に分散させた分散液は過塩素酸リチウムのようなイオン導電剤にみられるような導電剤添加による半導電性組成物の環境変動の影響が少ないというメリットを有しており、それを用いた電子写真用機能部材により、どの環境においても優れた電子写真画像を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】帯電ロールの電流測定装置の概要図

印加電圧AC: 500Vp-p、300MHz、DC: 200V

【図1】



(10) 冊2001-64487 (P2001-64487A)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 1	G 0 3 G 15/08	5 0 1 D
15/16	1 0 3	15/16	1 0 3

Fターム(参考) 2H003 BB11 BB13 BB16 CC05
2H032 AA05
2H077 AD06 FA00 FA25
3J103 AA02 AA51 BA41 FA01 FA30
GA02 GA52 HA04 HA12 HA20
HA41 HA54
4J002 AA00X BE02X BJ00X CE00W
CH02X FD11W FD31X HA06